

## КОМПЛЕКСНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Селиванов О.Г.<sup>1</sup>, Михайлов В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия (600000, г. Владимир, ул. Горького, 87), e-mail: selivanov6003@mail.ru

В работе представлена комплексная экологическая оценка полиуретанового защитного покрытия, модифицированного тетраэтоксисилоном и содержащего в качестве наполнителя отход гальванического производства – гальванический шлам. Методами физико-химического анализа проведены исследования эмиссии ионов тяжелых металлов из разработанного полимерного покрытия в модельные водные среды. Различными методами биотестирования определены образцы полимерного защитного покрытия, обладающие наименьшей токсичностью. Рекомендовано использовать методы биотестирования на стадии разработки образцов полимерных материалов как наиболее чувствительные, экспрессные и не требующие больших финансовых затрат. Использование в качестве наполнителя гальванического шлама в полимерных защитных покрытиях способствует решению проблемы ресурсосбережения, утилизации промышленных отходов и охраны окружающей среды.

Ключевые слова: полимерное защитное покрытие, промышленные отходы, модификатор тетраэтоксисилан, гальванический шлам, биотестирование, токсичность.

## THE COMPLEX ENVIRONMENTAL ESTIMATE OF THE POLYMER COATING CONTAINING WASTE OF GALVANIC PRODUCTION

Selivanov O.G.<sup>1</sup>, Mikhailov V.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs, Vladimir, Russia (600000, Vladimir, Gorky Str., 87), e-mail: selivanov6003@mail.ru

The paper presents the complex environmental estimate of the polyurethane protective coatings, modified by tetraethoxysilane and contained a galvanic sludge as a filler of galvanic waste. The study of the emission of heavy metal ions from the polymer coating designed to model the aquatic environment was conducted by the methods of physicochemical analysis. The samples of the polymer protective coatings with lower toxicity were defined by different methods of bioassay. It is recommended to use the methods of bioassay while developing of the samples of polymer as the most sensitive, express and do not require large financial costs methods. Electroplating sludge's usage as a filler in polymer protective coatings helps address the problem of resource saving, recycling of industrial waste and environmental protection.

Key words: polymer protective coating, industrial waste, modifier tetraethoxysilane, galvanic sludge, biological testing, toxicity.

В настоящее время заметно возрастает использование отходов промышленного производства для получения различных материалов, изделий и товаров народного потребления. Это способствует решению социальных и экологических проблем вследствие существенного сокращения негативного воздействия отходов на окружающую среду в районах их образования, складирования и захоронения. Однако использование отходов промышленного производства при отсутствии научно-обоснованных санитарно-гигиенических методов и показателей экологической оценки качества полученных материалов с использованием промышленных отходов может привести к ослаблению контроля за их безопасностью, значительно увеличивая вероятность повторного загрязнения и ухудшения состояния окружающей среды и

возможность нанесения ущерба здоровью человека. Достоверная оценка степени безопасности материалов, содержащих промышленные отходы, может быть дана только по результатам экспериментальных исследований при использовании комплекса различных физико-химических и биологических показателей, максимально учитывающих возможность отрицательного воздействия основных опасных химических компонентов, входящих в используемые отходы. В данной работе проанализированы результаты комплексного экологического исследования полимерного защитного покрытия, содержащего в качестве наполнителя отходы гальванического производства. Разработанное защитное покрытие предназначено для защиты бетонных поверхностей зданий и сооружений, элементов конструкций от воздействия неблагоприятных внешних воздействий, таких как повышенная влага, ультрафиолетовое излучение, атмосферный озон и т.д.

### **Материалы и методы исследования**

Полимерное защитное покрытие разработано на основе полиуретанового предполимера (ПУ) с содержанием NCO-групп – 13-17%, вязкостью при 25<sup>0</sup>C – не более 7000 МПа×с, временем отверждения - 24 часа. Для модификации композиции использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС), изготовленный по ТУ 2435-419-05763441-2003. В качестве наполнителя был выбран гальванический шлам (ГШ) - отход гальванического производства одного из машиностроительных предприятий г. Владимира. Гальванический шлам образуется при реагентной очистке сточных вод гальванических производств и представляет собой влажную пастообразную массу, содержащую в своем составе оксиды и гидроксиды тяжелых металлов. Для использования гальванического шлама в качестве наполнителя его предварительно просушивали и подвергали тонкому сухому помолу (степень перетирания не более 40 мкм по ГОСТ 6589-74). Определение элементного состава наполнителя из ГШ проводилось на спектрофлуориметре «Спектроскан МАКС- G». Оценка закономерностей и степени миграции ионов тяжелых металлов в модельную среду (в аммонийно-ацетатный буферный раствор (pH – 4,8)) из образцов полимерного защитного покрытия проводилась при помощи аналитических физико-химических исследований по методике, разработанной для санитарно-гигиенической оценки стройматериалов с добавлением промходов [4]. Определение токсичности полимерных образцов проводилось биологическими методами: с помощью биотеста «Эколюм» на люминометре «Биотокс -10М» по методике определения токсичности полимерных материалов [2]; методом биотестирования по смертности дафний *Daphnia magna* Straus при воздействии токсических веществ, присутствующих в водной вытяжке из разработанных образцов [3]; методом фитотестирования по воздействию водных

вытяжек из образцов полимерных защитных покрытий на семена растений по методике определения энергии прорастания, всхожести, роста и развития проростков [1].

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследования элементного состава наполнителя из гальванического шлама показали, что наибольшее содержание в нем имеют тяжелые металлы: цинк, хром, медь и никель (таблица 1).

**Таблица 1**

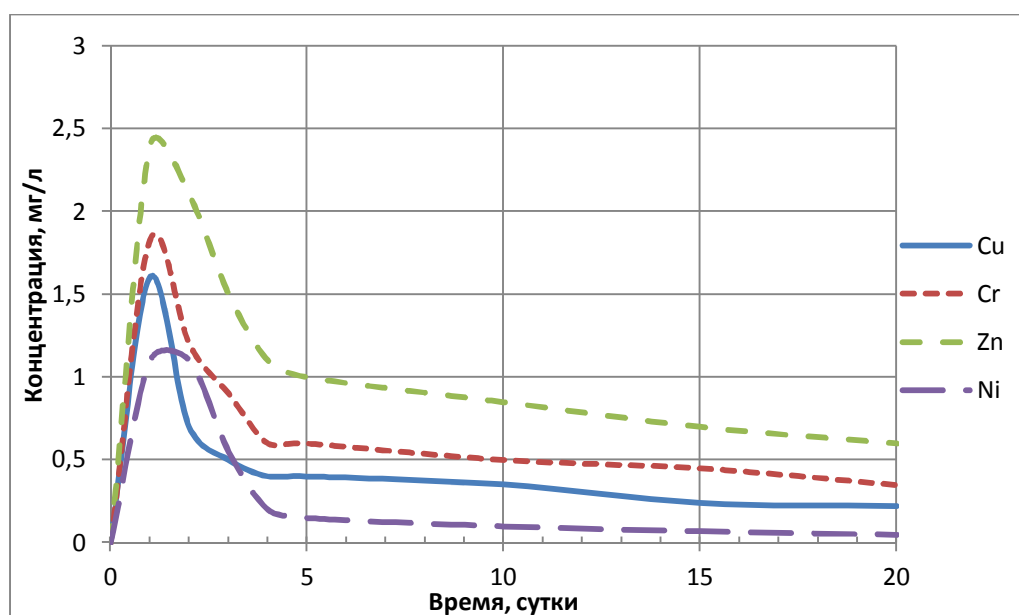
Элементный состав наполнителя из гальваношлама

Элементы	Содержание, % (по сухому)
Ca	36,2458
Zn	6,6207
Cr	5,9085
Cu	1,1653
Ni	1,1450
MnO	0,1426
Pb	0,0723
Si,O,H	остальное

Наличие большого количества кальция в наполнителе из ГШ объясняется способом обработки сточных вод гальванического производства, в данном случае реагентную обработку проводили при помощи известкового молока - гидроксида кальция.

В ранее проводимых исследованиях [5-6] изучалась эмиссия ионов тяжелых металлов из образцов полиуретановых защитных покрытий в модельную среду - воду, так как предполагалось, что разработанное полимерное покрытие будет контактировать с водой и поэтому возможно растворение в ней ТМ, содержащихся в наполнителе из ГШ, вымывание из рецептуры и попадание в поверхностные и грунтовые воды. Результаты исследований показали, что миграция ионов Cu, Ni, Cr, Zn из разработанных полиуретановых покрытий значительно ниже, чем ПДК этих металлов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, при этом была определена оптимальная рецептура защитного полимерного покрытия: ПУ-100 массовых частей (м.ч.), ТЭОС -10 м.ч., ГШ – до 25 м.ч. Учитывая тот факт, что наиболее адекватно прогнозировать потенциальную опасность промышленного отхода для окружающей среды

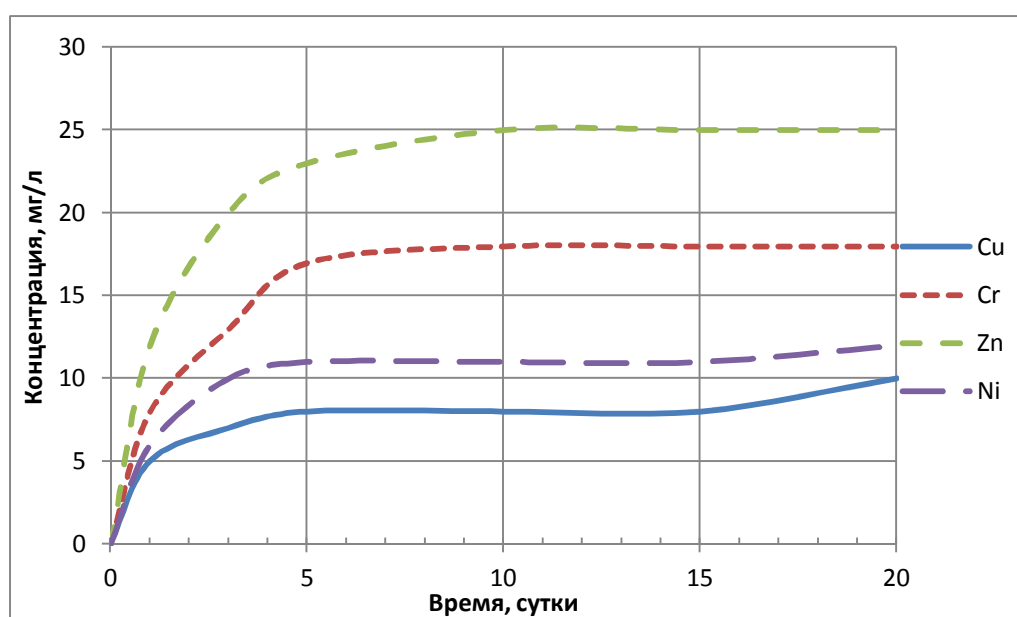
позволяет ацетатно-аммонийная буферная вытяжка (рН-4,8), поскольку она наиболее приближенно к реальным условиям моделирует кислотность почвенного раствора и кислотных дождей, нами проведены исследования по миграции ионов ТМ из разработанного полимерного покрытия в буферную вытяжку. Эксперименты проводили в статическом режиме в течение 20 суток при соотношении полимерного покрытия, содержащего ГШ и экстрагента 1:10. Отбор проб для исследования буферных вытяжек проводили через 1, 3, 5,10,15, 20 суток выдержки полимерного покрытия в аммонийно-ацетатном буферном растворе. Определение содержания металлов в отобранных пробах производилось на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ- Z.ЭТА-Т». Результаты исследований эмиссии тяжелых металлов из полимерного защитного покрытия в аммонийно-ацетатном буферном растворе представлены на рис.1.



**Рис.1.** Зависимость эмиссии ионов меди, цинка, хрома, никеля из полимерного защитного покрытия в аммонийно-ацетатном буферном растворе от времени выдержки

В результате исследований установлено, что кривые миграции тяжелых металлов имеют экстремальный характер, снижение содержания ТМ в буферной вытяжке отмечено на 2-3 сутки. Характер полученных зависимостей объясняется, прежде всего, кинетическими особенностями процесса. В первые сутки происходит миграция тяжелых металлов из поверхностных слоев образца полимерного покрытия в результате воздействия кислой среды, вследствие чего происходит переход гидроксидов металлов в растворимые формы и их выщелачивание в раствор. В дальнейшем процесс миграции значительно замедляется, что связано с диффузионными затруднениями извлечения ионов тяжелых металлов из полимерной структуры образца.

В удержании ионов тяжелых металлов внутри образца важную роль играет кремнийорганический модификатор ТЭОС. Его применение в полимерных композициях приводит к улучшению физико-механических свойств полимерных материалов, повышению их термостойкости, гидрофобности, атмосферостойкости [7-9]. Введение тетраэтоксисилана в полимерное покрытие приводит к образованию блок-сополимеров или взаимопроникающих сеток в объеме полимерной структуры покрытия. ТЭОС, химически связываясь с органическим полимером, встраивается в полимерную матрицу, образуя при этом дополнительные поперечные связи с макромолекулами полимера, которые способствуют удержанию внутри полимерной структуры покрытия ионов тяжелых металлов. Выдержка образцов полиуретанового покрытия, содержащих наполнитель из ГШ, но без модификатора ТЭОС в аммонийно-ацетатном буферном растворе (рис.2) показала, что эмиссия ионов тяжелых металлов из полимерной структуры таких образцов значительно выше, кривая выщелачивания имеет выраженный экспоненциальный характер, а наличие тяжелых металлов в буферной вытяжке характеризует по существу валовое содержание потенциально опасных элементов, которые могут переходить в подвижную форму и оказывать негативное влияние объекты окружающей среды.



**Рис.2.** Зависимость эмиссии ионов меди, цинка, хрома, никеля из полимерного защитного покрытия, не содержащего модификатора ТЭОС, в аммонийно-ацетатном буферном растворе от времени выдержки

Токсичность разработанного полимерного покрытия, содержащего в качестве наполнителя ГШ, исследовали различными методами биотестирования. Определение индекса токсичности с использованием высокочувствительного микробного сенсора «Эколюм» показало, что образцы полимерного покрытия, содержащие в своем составе

5-10 м.ч. ТЭОС и 10-25 м.ч. наполнителя ГШ имеют индекс токсичности в пределах 20 единиц, что не превышает безопасный пороговый уровень для образцов с допустимой токсичностью. Превышение порогового уровня наблюдалась у образцов с содержанием ГШ - 50 м.ч.

Исследование острого токсического действия водных вытяжек из разработанных образцов полимерного покрытия на дафний *Daphnia magna* Straus по их смертности (критерием острой токсичности служила гибель 50% и более дафний за 96 часов) показало, что наибольшей токсичностью обладали образцы полимерного покрытия, не содержащие ТЭОС, содержащие ТЭОС в количестве -15 м.ч. и имеющие все в своем составе ГШ - 50 м.ч. Токсичность образцов покрытий с содержанием ТЭОС 15 м.ч. объясняется тем, что если при небольших концентрациях ТЭОС (до 10 м.ч.) работает как сшивающий агент, то находящийся в избытке в полимерной структуре он играет роль пластифицирующего агента, значительно ухудшая прочностные характеристики покрытия, тем самым способствуя выщелачиванию вредных компонентов из полимера. Образцы полимерного покрытия с содержанием ТЭОС 5-10 м.ч. и наполнителя ГШ 25 м.ч. не вызывали гибель 50 % дафний в течение 96 часов экспозиции, что свидетельствует о допустимой токсичности этих образцов.

Исследование токсичности образцов полимерных покрытий, наполненных гальваническим шламом, методом фитотестирования с использованием семян различных растений (овса посевного, клевера белого, кресс-салата) показало неодинаковую способность семян реагировать на загрязнения водных вытяжек вредными веществами, в том числе ионами тяжелых металлов, а следовательно, и достижение ими различного токсического уровня. Исследования показали, что у семян клевера белого всхожесть, как тест – функция оказалась наиболее чувствительной к изменению уровня загрязняющих веществ в разработанных образцах чем у овса посевного и кресс-салата, последние проявили некоторую устойчивость к действию тяжелых металлов, что позволяет говорить о выявленной видовой специфичности.

### **Выводы**

Дана комплексная экологическая оценка защитного полимерного покрытия, модифицированного ТЭОС и содержащего в качестве наполнителя отход гальванического производства. Состав защитного полиуретанового покрытия, содержащий ПУ – 100 м.ч., ТЭОС – 10 м.ч., ГШ – 25 м.ч. - по результатам проведенных исследований обладает наименьшей токсичностью и его можно рекомендовать как экологически безопасный. Рекомендовано использовать методы биотестирования на стадии разработки образцов полимерных материалов как наиболее чувствительные,

экспрессные и не требующие больших финансовых затрат. Использование в качестве наполнителя гальванического шлама в полиуретановом защитном покрытии модифицированном тетраэтоксисиланом способствует решению проблемы ресурсосбережения, утилизации промышленных отходов и охраны окружающей среды.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ВлГУ №936/14 «Обеспечение проведения научных исследований»*

### **Список литературы**

1. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методика определения всхожести. М.,1984.
2. Методика определения токсичности химических веществ, полимеров, материалов и изделий с помощью биотеста «Эколюм». Методические рекомендации № 01.018-07. Утв. Роспотребнадзором 15.06.2007.
3. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости дафний (Федеральный реестр ФР.1.39.2007.03222).
4. Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промотходов. Методические указания МУ 2.1.674 – 97. Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования РФ.
5. Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю., Селиванова Н.В., Чухланова Н.В. Изучение миграции тяжелых металлов из полиуретансилоксанового покрытия // Экология речных бассейнов. Труды VII Международной научно-практич. конф. Владимир. - 2013. - С. 507-509.
6. Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю., Селиванова Н.В., Михайлов В.А., Савельев О.В. Оценка экологической опасности полимерных строительных покрытий, наполненных гальваническим шламом // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2013. - Т.15. - № 3(6). - С.1956-1960.
7. Чухланов В.Ю., Колышева Н.А. Новые полимерные связующие на основе олигопипериленистирола и алкоксисиланов // Пластические массы. - 2007.- №6.- С. 15.
8. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Модификация полиорганосилоксаном связующего на основе полиуретана // Пластические массы. - 2013. - №9. - С. 8-10.
9. Chukhlanov V.Y., Tereshina E.N. Polyorganosiloxane-Based Heat-Resistant Sealant with Improved Dielectric Characteristics // Polymer Science. Series C. 2007. V. 49. № 3. P. 288-291.

**Рецензенты:**

Кухтин Б.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой «Химия», институт прикладной математики, био- и нанотехнологий, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир.

Каторгина Г.И., д.б.н., доцент кафедры психологии и коррекционной педагогики ВИПКРО, г. Владимир.